

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272736

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int. Cl.⁴
C 0 8 G 65/32

識別記号 庁内整理番号
N Q J

F I
C 0 8 G 65/32

技術表示箇所
N Q J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-79879

(22) 出願日 平成8年(1996)4月2日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 南部 博美

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 辻 誠

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 網屋 毅之

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸変性含フッ素ポリエーテル

(57) 【要約】

【課題】 親水性、親油性等の特異な性質を有し、且つ他の材料との相溶性や、無機物等の粉体の表面処理等に適しており、更には水系での乳化分散性にも優れた含フッ素化合物の提供。

【解決手段】 一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテル。

(A)_zB (1)

(式中、A は式-(R¹O)_p-PO₃M₂/₃等の基、R¹は炭素数2~4のアルキレン基、pは平均で0~200、M は水素原子、アルカリ金属等、₃はM の価数、B は式-(CH₂CH(CF₃)O)_n-で表される基を有する z 個の基、n は平均で2~500 の数、z は1~6 の数を示す。)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテル。

(A)_zB (1)

(式中、

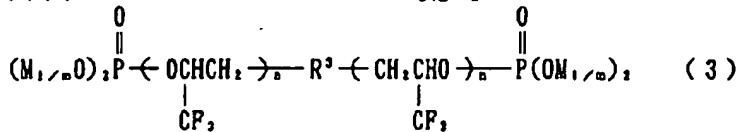
A : 式-(R¹O)_p-PO₃M₂/_n、-(R¹O)_p-H、-(R¹O)_p-PO₃(B)_M 1/_n もしくは-(R¹O)_p-PO₃(B)₂で表される基を示し、z 個のAのうち少なくとも1個は式-(R¹O)_p-PO₃M₂/_nで表される基を示す。ここでR¹は炭素数2~4の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示し、pは平均で0~200の数

10 を示し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、置換アミン基、アルカリ土類金属または2個以上の遷移金属を示し、nはMの価数を示す。

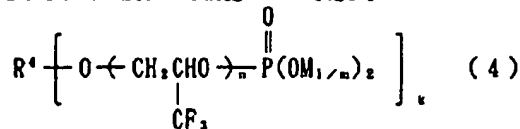
B : 式-(CH₂CH(CF₃)O)_n-で表される基を有するz個の

基を示し、nは平均で2~500の数を示す。

z : 1~6の数を示す。)



(式中、R³は式-O-もしくは-OR⁵O- (R⁵は炭素数1~22のアルキレン基又はアルケニレン基、フェニレン基あるいはアルキル基の炭素数が1~22のアルキル置換フェニレン基を示す)で表される基を示し、M、n及びnは前記※



(式中、R⁴はk個の炭素数1~22の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは単糖又は多糖残基を示し、M、n及びnは前記の意味を示す。kは3~6の数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規なリン酸変性含フッ素ポリエーテルに関するものであり、詳しくは化粧品、磁気記録材料や、精密機械用の潤滑剤、繊維処理剤等として有用なリン酸変性含フッ素ポリエーテルに関するものである。

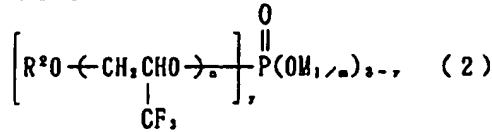
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】含フッ素化合物は一般にその表面自由エネルギーが非常に低いため、撥水性、撥油性、防汚性、非粘着性、低摩擦性を有し、液状物はその低い表面張力により高い濡れ性、浸透性といった特異な性質を示すことが知られている(参考文献: ぶっ素樹脂ハンドブック, 里川幸臣編, 日刊工業新聞社, 1990年)。中でも、フッ素系ポリエーテルは、さまざまな物質の表面改質等に用いられており、例★50

2

*【請求項2】 一般式(2)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテル。

【化1】



(式中、R²は炭素数1~22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、フェニル基あるいはアルキル基の炭素数が1~22のアルキル置換フェニル基を示し、yは平均値を示す1.0~2.5の数であり、M、n及びnは前記の意味を示す。)

【請求項3】 一般式(3)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテル。

【化2】

※の意味を示す。)

【請求項4】 一般式(4)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテル。

【化3】

★例えば、化粧品、磁気記録材料や、精密機械用の潤滑剤、繊維処理剤等の用途が挙げられる。現在、そのようなフッ素系ポリエーテルとして、何種類かが開発されている(アウジモント社製; 商品名フォンブリン、デュボン社製; 商品名クライトックス、ダイキン(株)製; 商品名デムナム等)。

【0003】しかしながら、これらはいずれも他の材料との相溶性に乏しいため、それらを配合物とすることが困難であり、またその分子内に極性基を有していないために無機物等の粉体の表面処理性や水系での乳化分散性に乏しいものである。従って、本発明の課題は、撥水性、撥油性等の特異な性質を有し、且つ他の材料との相溶性や、無機物等の粉体の表面処理等に適しており、更には水系での乳化分散性にも優れた含フッ素化合物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、極めて特定の構造を有する含フッ素化合物が、他の材料(例えば化粧品原料等)との相溶性、無機物等の粉体の表面処理等に

3

適しており、水系での乳化分散性に優れ、且つフッ素化合物本来の特性、即ち親水性、親油性、防汚性、非粘着性、低摩擦性等の優れた物性を有する化合物であることを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルを提供するものである。

【0005】(A)_zB (1)

(式中、

A：式-(R¹O)_p-PO₃M_{2/3}、-(R¹O)_p-H、-(R¹O)_p-PO₃(B)M_{1/3}、もしくは-(R¹O)_p-PO₃(B)₂で表される基を示し、z個のAのうち少なくとも1個は式-(R¹O)_p-PO₃M_{2/3}で表される基を示す。ここでR¹は炭素数2~4の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示し、pは平均で0~200の数値を示し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、置換アミン基、アルカリ土類金属または2価以上の遷移金属を示し、mはMの価数を示す。

B：式-(CH₂CH(CF₃)O)_n-で表される基を有するz個の基を示し、nは平均で2~500の数値を示す。

z：1~6の数値を示す。)

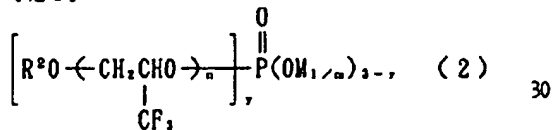
【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0007】一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルの具体例として、一般式(2)で表される化合物が例示される。

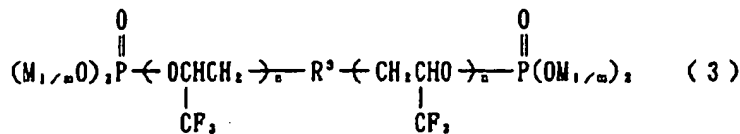
【0008】

【化4】



30

*



【0014】(式中、R³は式-O-もしくは-OR⁵O- (R⁵は炭素数1~22のアルキレン基又はアルケニレン基、フェニレン基あるいはアルキル基の炭素数が1~22のアルキル置換フェニレン基を示す)で表される基を示し、M、m及びnは前記の意味を示す。)

一般式(3)において、R³は前記の意味を示すが、好ましくは式-O-もしくは-OR⁵O- (R⁵は炭素数1~18のア

*【0009】(式中、R²は炭素数1~22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、フェニル基あるいはアルキル基の炭素数が1~22のアルキル置換フェニル基を示し、yは平均値を示す1.0~2.5の数であり、M、m及びnは前記の意味を示す。)

一般式(2)において、R²は前記の意味を示すが、好ましくは炭素数1~18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、オレイル基、又は炭素数6~18のアルキル基1個で置換されたフェニル基であり、特に好ましくは炭素数1~8の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。

【0010】また、Mは前記の意味を示すが、好ましくは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属または2価以上の遷移金属であり、特に好ましくは水素原子、Na、K等のアルカリ金属、Ca、Mg、Ba等のアルカリ土類金属、Al、Fe、Co、Mn等の2価以上の遷移金属である。

【0011】yは平均値を示す1.0~2.5の数であるが、好ましくは1.0~2.0の数である。nは平均で2~500の数であるが、好ましくは2~300の数である。

【0012】一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルの別の具体例として、一般式(3)で表される化合物が例示される。

【0013】

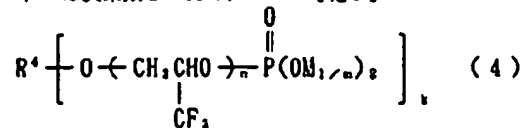
【化5】

※ルキレン基を示す)で表される基であり、特に好ましくは-O-もしくは-OC₂H₄O-である。

【0015】一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルの別の具体例として、一般式(4)で表される化合物が例示される。

【0016】

【化6】



【0017】(式中、R⁴はk個の炭素数1~22の脂肪族★50★飽和又は不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは

6

【0022】含フッ素ポリエーテル(5)とオキシハロゲン化リンとの混合比は特に限定されないが、含フッ素ポリエーテル(5)が有するヒドロキシル基1当量に対して、オキシハロゲン化リンが0.5~2当量、好ましくは0.9~1.5当量となるように混合することが好ましい。

10 【0023】含フッ素ポリエーテル(5)とオキシハロゲン化リンとの混合方法は特に制限されないが、例えば、必要に応じて攪拌しながら、オキシハロゲン化リン溶液中含フッ素ポリエーテル(5)の溶液を滴下する方法を適用することが出来る。この滴下方法は特に制限されず、例えば、全量を一括してもしくは適宜分割して滴下する方法又は少量ずつ滴下する方法を適用することが出来る。滴下時における反応温度は $-50\sim 10^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-30\sim 0^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。反応終了後、必要に応じて前記温度範囲内で1~5時間熟成操作をすることが好ましい。なお、反応系には、副生する塩酸を中和するために、3級アミン、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン等を共存させることもできる。

【0024】次に、前工程により生じた反応生成物のリンとハロゲンの結合部を加水分解する。加水分解するためには、アルカリ溶液を例えば、上記と同様の滴下方法を適用して反応させる。ここで用いるアルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン等の水溶液を挙げることができ、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。また、アルカリ溶液の濃度は特に制限されず、含フッ素ポリエーテル(5)およびオキシハロゲン化リンの濃度を考慮して適宜調節することが出来る。更に、反応系の温度は、上記と同じ温度範囲に設定保持することが好ましい。

【0025】このようにして反応を終了させた後、生成したリン酸変性含フッ素ポリエーテルを反応系から分別する。なお、得られたリン酸変性含フッ素ポリエーテルに対し、必要に応じて更に精製操作を付加することもできる。この精製操作は特に制限されず、例えば、(1) 反応液中に水及び非水性溶媒、例えば、ブタノール、トルエンなど、必要に応じてエタノール、2-プロパノールなどの解乳剤を加えて攪拌し、静置して分層させ、余剰のリン酸塩や、副生する無機及び有機塩を含む水層を除去する方法；(2) 反応液から溶剤を留去し、得られた残渣を水で洗浄することにより余剰のリン酸塩等を除去するか、又は前記残渣をエタノール、ブタノール、プロパノール、トルエン等の溶剤に溶解させることにより、析出した余剰のリン酸塩を尹別して除去する方法；(3) 生成したリン酸変性含フッ素ポリエーテルが有機溶媒に不溶なものの場合には、分別した水層にアセトン、エタ



40 反応液中に水及び非水性溶媒、例えば、ブタノール、トルエンなど、必要に応じてエタノール、2-プロパノールなどの解乳剤を加えて攪拌し、静置して分層させ、余剰のリン酸塩や、副生する無機及び有機塩を含む水層を除去する方法；(2) 反応液から溶剤を留去し、得られた残渣を水で洗浄することにより余剰のリン酸塩等を除去するか、又は前記残渣をエタノール、ブタノール、プロパノール、トルエン等の溶剤に溶解させることにより、析出した余剰のリン酸塩を尹別して除去する方法；(3) 生成したリン酸変性含フッ素ポリエーテルが有機溶媒に不溶なものの場合には、分別した水層にアセトン、エタ

ノール等の親水性溶媒を加えて目的物を沈澱させる方法等を挙げることが出来る。

【0026】

【作用及び発明の効果】本発明の一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルは、同一分子内に親水性、撥油性、防汚性、非粘着性、低摩擦性等に代表されるフッ素の特徴を有しながら他の材料との相溶性にも優れたトリフルオロプロピレンオキシド重合体骨格と、無機物等の粉体表面への吸着性や水系での乳化分散性を示すリン酸骨格を有するため、必要に応じて種々の配合物とすることができ、且つそれらによって形成された皮膜は高い親水撥油性を示し、大量の水もしくは界面活性剤を含有する水溶液により乳化分散することができる。よって、本発明の一般式(1)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルは化粧品原料、磁気記録材料や精密機械用の潤滑剤、繊維処理剤、帯電防止剤、自動車用の塗装面仕上げ剤、塗料用添加剤、乳化剤、樹脂改質剤、つや出し剤、無機物処理剤など非常に幅広い分野に応用できる。

【0027】

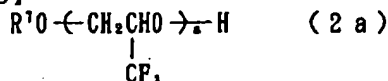
【実施例】以下に実施例を挙げ、更に詳しく本発明を説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。なお、以下の実施例では、十分に乾燥し、内部を乾燥窒素もしくは乾燥アルゴン等の不活性ガスで置換し、滴下ロート、温度計、三方活栓を付したガラス容器内で反応を行い、試薬の注入はこの三方活栓を介し注射器を用いて乾燥窒素もしくは乾燥アルゴン等の不活性ガスの気流下で行った。

【0028】実施例1:

(1) 含フッ素マクロモノマー(2a)の合成

【0029】

【化8】



【0030】(式中、R¹はtert-ブチル基を示し、aは平均値で21を示す。)

十分に乾燥し、内部を乾燥アルゴンで置換し、滴下ロート、温度計、三方活栓を付したガラス容器にカリウムt-ブトキシド5.17g(46.1mmol)を仕込んだ後、反応容器内を再びアルゴン置換し、真空下にてプラスターにより加熱乾燥を行った。そこへモレキュラーシーブス4Aで乾燥したジメトキシエタン80mlを三方活栓を介し注射器を用いて乾燥アルゴンの気流下で仕込み15分間攪拌した。次いで10℃の恒温槽に浸した該反応容器内にモレキュラーシーブス4Aで乾燥したトリフルオロプロピレンオキシド103.2g(921mmol)を乾燥アルゴンの気流下、滴下ロートより反応系内が40℃を越えないように注意しながら滴下した。3時間攪拌した後1N塩酸を攪拌下、中性になるまで加えることにより反応を停止させた。反応

物をエーテルで抽出し、水で洗浄、芒硝での乾燥、溶媒を減圧留去することにより淡黄色のワックス状の含フッ素マクロモノマー104.7g(収率98%)を得た。¹H-NMR、IR分析より目的とする含フッ素マクロモノマー(2a)であることを確認した。またGPCでのピーク数平均分子量(東ソー(株)製、G4000HXL+G2000HXL、50mM CH₃COOH/THF)はポリスチレン換算で3.4×10³、M_w/M_n=1.08であった。

【0031】IR(液膜、cm⁻¹): 3500, 2950, 2900, 1460, 1370, 1320, 1270, 1180, 1130, 1050, 860, 720
¹H-NMR(δppm、テトラメチルシラン基準: 0ppm): 4.4~3.9及び3.75~3.55(m, 62H) -CH(CF₃)-CH₂O-

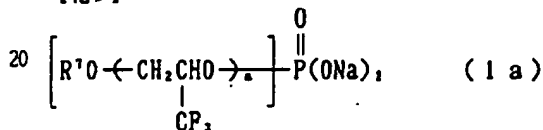
5.5(d, 1H) OH

1.2(s, 9H) -C(CH₃)₃

(2) リン酸変性含フッ素ポリエーテル(1a)の合成

【0032】

【化9】



【0033】(式中、R¹及びaは前記の意味を示す。)十分に乾燥し、内部を乾燥アルゴンで置換し、滴下ロート、温度計、三方活栓を付したガラス容器にオキシ塩化リン0.31g(2.02mmol)、テトラヒドロフラン15mlを仕込んだ後、アルゴン雰囲気下にてアセトン/ドライアイス浴で-30℃に冷却した。この溶液に含フッ素マクロモノマー(2a)5g(1.92mmol)、トリエチルアミン0.20g(2.02mmol)、テトラヒドロフラン15mlを混合した溶液を20分かけて滴下し、その後-25℃で5時間熟成させた。その後、温度を-25℃に保ちながら水酸化ナトリウム0.4g(10.1mmol)、水1.5mlの溶液を加え、0℃で12時間攪拌した。反応物をエーテルで抽出し、水で洗浄、芒硝での乾燥、溶媒を減圧留去することにより乳白色のワックス状のリン酸変性含フッ素ポリエーテル4.50g(収率86%)を得た。

【0034】得られた生成物の¹H-NMRスペクトルを図1に、³¹P-NMRスペクトルを図2に、IRスペクトルを図3に示す。これらのスペクトルデータ及び元素分析値より目的物であることを確認した。またGPCでのピーク数平均分子量(東ソー(株)製、G4000HXL+G2000HXL、50mM CH₃COOH/THF)はポリスチレン換算で3.6×10³、M_w/M_n=1.14であった。

【0035】¹H-NMR(δppm、テトラメチルシラン基準: 0ppm): 4.4~3.9及び3.75~3.55(m, 62H) -CH(CF₃)-CH₂O-

1.2(s, 9H) -C(CH₃)₃

³¹P-NMR(δppm): 9.8 -OPO₃Na₂

IR (液膜, cm^{-1}): 3500, 2950, 2900, 1460, 1370, * * 1320, 1270, 1180, 1130, 1050, 860, 720

元素分析

計算値: C (31.5%), P (1.22%), F (46.9%), Na (1.80%)

実測値: C (31.7%), P (1.16%), F (47.2%), Na (1.71%)

得られたリン酸変性含フッ素ポリエーテルの溶剤への溶解性及び接触角を以下に示す方法で評価した。結果を表1に示す。

<溶解性>リン酸変性含フッ素ポリエーテルを溶剤に対して10重量%加え、その溶解性を下記基準で目視評価した。

○: 透明溶解、○~△: 一部溶解、△: 乳化、×: 不溶(分層)

<接触角>リン酸変性含フッ素ポリエーテルのクロロホルム溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム表面に塗布し、デシケータ内にて常圧で一日以上放置することにより乾燥したものを試料とし、協和界面科学(株)製CA-D型接触角計を用いて水およびスクワレンに対する接触角を測定した。

【0036】実施例2

含フッ素マクロモノマーとして式(2b)で表される化合物を用いる以外は実施例1と同様にしてリン酸化を行い、式(1b)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルを得た。得られた生成物の ^1H -NMRスペクトル及び ^{19}P -NMRスペクトルデータより目的物であることを確認した。

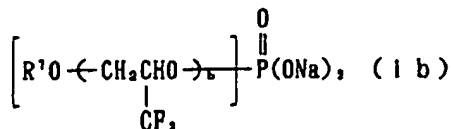
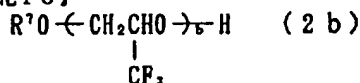
【0037】 ^1H -NMR (δ ppm, テトラメチルシラン基準: 0 ppm): 4.4~3.9及び3.75~3.55(m, 315H) -
 $\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{O}-$

1.2 (s, 9H) -C(CH₃)₃

^{19}P -NMR (δ ppm): 9.8 - OPO_3Na_2

【0038】

【化10】



【0039】(式中、R⁷は前記の意味を示し、bは平均値で105を示す。)

得られたリン酸変性含フッ素ポリエーテルの分子量、性状、溶解性、接触角を実施例1と同様に測定・評価した。結果を表1に示す。

※【0040】実施例3

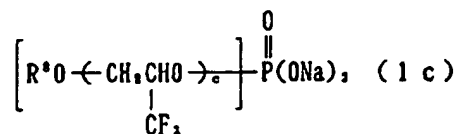
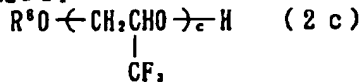
含フッ素マクロモノマーとして式(2c)で表される化合物を用いる以外は実施例1と同様にしてリン酸化を行い、式(1c)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルを得た。得られた生成物の ^1H -NMRスペクトル及び ^{19}P -NMRスペクトルデータより目的物であることを確認した。

【0041】 ^1H -NMR (δ ppm, テトラメチルシラン基準: 0 ppm): 4.4~3.9及び3.75~3.55(m, 18H) -
 $\text{H}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{O}-$
 3.4 (s, 3H) -CH₃

^{19}P -NMR (δ ppm): 9.8 - OPO_3Na_2

【0042】

【化11】



【0043】(式中、R⁸はメチル基を示し、cは平均値で6を示す。)

30 得られたリン酸変性含フッ素ポリエーテルの分子量、性状、溶解性、接触角を実施例1と同様に測定・評価した。結果を表1に示す。

【0044】実施例4

含フッ素マクロモノマーとして式(2d)で表される化合物を用いる以外は実施例1と同様にしてリン酸化を行い、式(1d)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルを得た。得られた生成物の ^1H -NMRスペクトル及び ^{19}P -NMRスペクトルデータより目的物であることを確認した。

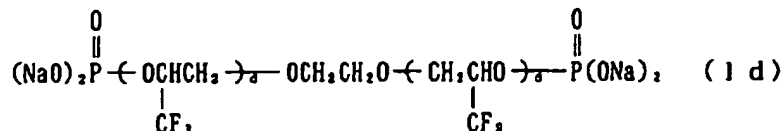
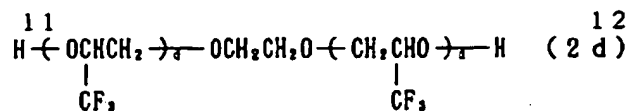
40 【0045】 ^1H -NMR (δ ppm, テトラメチルシラン基準: 0 ppm): 4.4~3.9及び3.75~3.55(m, 69H) -
 $\text{H}(\text{CF}_3)-\text{CH}_2\text{O}-$

3.6 (t, 4H) -OCH₂CH₂O-

^{19}P -NMR (δ ppm): 9.8 - OPO_3Na_2

【0046】

【化12】

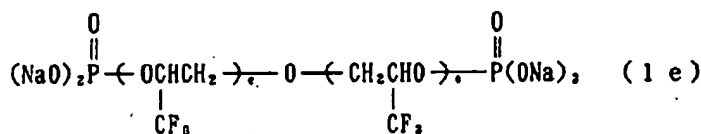
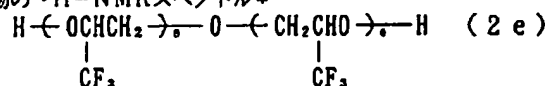


【0047】(式中、d は平均値で23を示す。)

得られたリン酸変性含フッ素ポリエーテルの分子量、性状、溶解性、接触角を実施例1と同様に測定・評価した。結果を表1に示す。

【0048】実施例5

含フッ素マクロモノマーとして式(2e)で表される化合物を用いる以外は実施例1と同様にしてリン酸化を行い、式(1e)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルを得た。得られた生成物の¹H-NMRスペクトル*



【0051】(式中、e は平均値で50を示す。)

得られたリン酸変性含フッ素ポリエーテルの分子量、性状、溶解性、接触角を実施例1と同様に測定・評価した。結果を表1に示す。

【0052】実施例6

含フッ素マクロモノマーとして式(2f)で表される化合物を用いる以外は実施例1と同様にしてリン酸化を行い、式(1f)で表されるリン酸変性含フッ素ポリエーテルを得た。得られた生成物の¹H-NMRスペクトル及び³¹P-NMRスペクトルデータより目的物であるこ※

*及び³¹P-NMRスペクトルデータより目的物であることを確認した。

【0049】¹H-NMR (δ ppm、テトラメチルシラン基準: 0 ppm): 4.4~3.9及び3.75~3.55(m, 150H) -CH(CF₃)-CH₂O-

³¹P-NMR (δ ppm): 9.8 -OPO₃Na₂

【0050】

【化13】

30※とを確認した。

【0053】¹H-NMR (δ ppm、テトラメチルシラン基準: 0 ppm): 4.4~3.9及び3.75~3.55(m, 75H) -CH(CF₃)-CH₂O-

3.4~3.6 (m, 6H) -CH₂O-

1.4 (dq, 2H) CH₃CH₂-

0.9 (dt, 3H) CH₂CH₂-

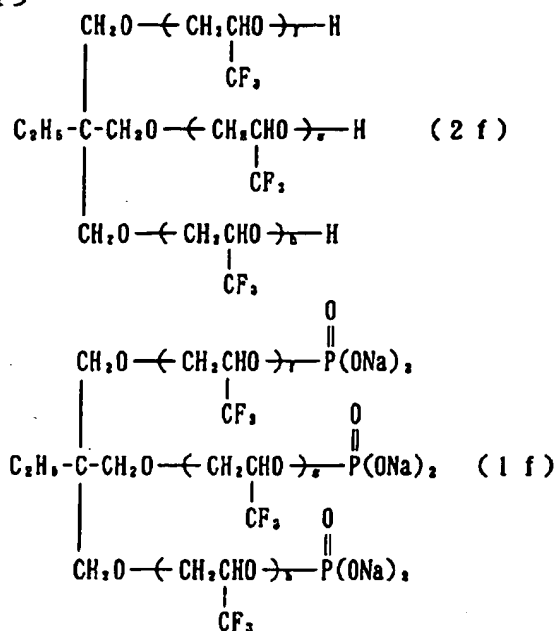
³¹P-NMR (δ ppm): 9.8 -OPO₃Na₂

【0054】

【化14】

13

14



【0055】(式中、 $f+g+h$ =平均値で25を示す。) *た。結果を表1に示す。
 得られたリン酸変性含フッ素ポリエーテルの分子量、性
 状、溶解性、接触角を実施例1と同様に測定・評価し * 【表1】

	生成物の構造式	収率 (%)	分子量 GPC	性状	溶解性					接触角		
					ヘキソ	1,4-ド	THF	アセト	メノール	水	水	メノール
実施例1	1a	86	3.8×10^4	乳白色ワックス	×	○	○	○	○	△	60	55
実施例2	1b	83	1.6×10^4	乳白色固体	×	×	○	○	×	△	103	60
実施例3	1c	94	1.1×10^4	薄黄色固体	×	×	○	○	○	△	20	38
実施例4	1d	87	3.8×10^4	乳白色固体	×	○	○	○	○	△	45	58
実施例5	1e	81	6.8×10^4	乳白色固体	×	○~△	○	○	○~△	△	54	59
実施例6	1f	82	4.1×10^4	乳白色固体	×	×	○	○	○~△	△	84	52

【図面の簡単な説明】

※エーテル(1a)の ^{31}P -NMRスペクトルである。

【図1】 実施例1で得られたリン酸変性含フッ素ポリ
 エーテル(1a)の ^1H -NMRスペクトルである。

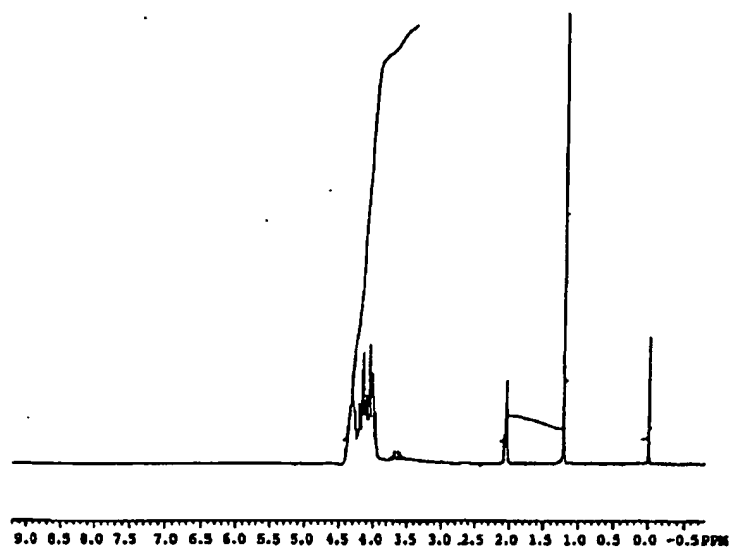
【図3】 実施例1で得られたリン酸変性含フッ素ポリ
 エーテル(1a)のIRスペクトルである。

【図2】 実施例1で得られたリン酸変性含フッ素ポリ※

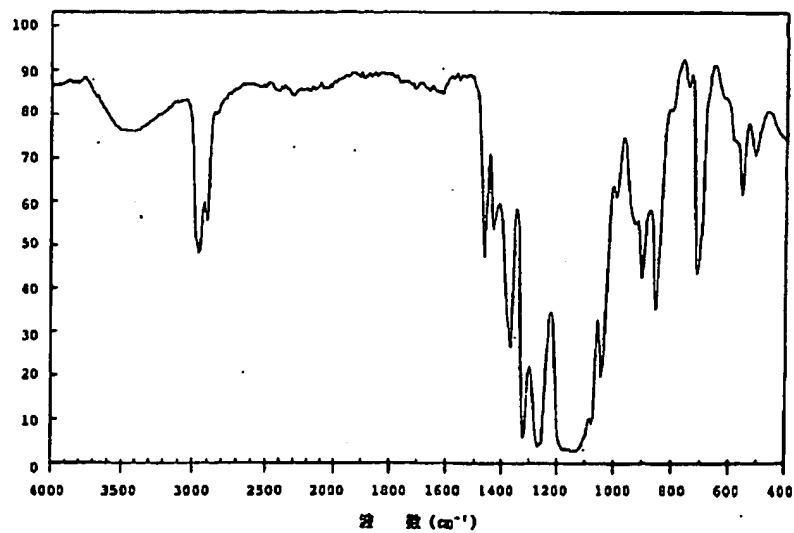
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 昭裕
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether useful as cosmetics, a detailed magnetic-recording ingredient, detailed lubricant for precision instruments, fiber processing agent, etc. about new phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is known that have water repellence, oil repellency, antifouling property, non-adhesiveness, and low friction nature, and, as for a fluorine-containing compound, a liquefied object generally shows unique properties, such as high wettability and permeability, with the low surface tension since the surface free energy is very low (reference: the volume fluororesin handbooks and for Takaomi Satokawa, Nikkan Kogyo Shimbun, and 1990). Especially, the fluorine system polyether is used for the surface treatment of various matter etc., for example, applications, such as cosmetics, a magnetic-recording ingredient, and lubricant for precision instruments, a fiber processing agent, are mentioned. Several kinds are developed as current and such a fluorine system polyether (AUSIMONT K.K. make;; trade name KURAITOKKUSU by trade name John Boleyn and Du Pont;; trade name Demnum by Daikin, LTD., etc.).

[0003] However, all these are difficult to make them into a compound, since it is lacking in compatibility with other ingredients, and since they have the polar group in the intramolecular, they are lacking in the surface treatment nature of fine particles, such as an inorganic substance, or the emulsification dispersibility in a drainage system. Therefore, the technical problem of this invention has unique properties, such as water repellence and oil repellency, and is suitable for compatibility with other ingredients, the surface treatment of fine particles, such as an inorganic substance, etc., and is to offer the fluorine-containing compound which was further excellent also in the emulsification dispersibility in a drainage system.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons may solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, the fluorine-containing compound which has very specific structure Are suitable for the surface treatment of fine particles, such as compatibility with other ingredients (for example, cosmetics raw material etc.), and an inorganic substance, etc. It excels in the emulsification dispersibility in a drainage system, and finds out that it is the compound which has the outstanding physical properties, such as the property of fluorine compound original, i.e., water repellence, oil repellency, antifouling property, non-adhesiveness, and low friction nature, and came to complete this invention. That is, this invention offers the phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a general formula (1).

[0005] (A)zB (1)

p⁻H the inside of a formula, A: type-(R1O) p-PO3M2/m, and - (R1O) -- - R1Op-PO3(B) M1/m or - (R1O) p-PO3 -- the radical expressed with 2 -- being shown -- z A of an individual At least one piece

shows the radical expressed with formula-(R1O) p-PO3M2/m inside. R1 shows the alkylene group of the straight chain of carbon numbers 2-4, or branched chain, and is p here. It is 0-200 on an average. A number is shown and it is M. A hydrogen atom, alkali metal, ammonium, a permutation amine radical, alkaline earth metal, or the transition metals more than divalent is shown, and it is m. M A valence is shown.

B : formula-(CH2CH(CF3) O) n - It has the radical expressed. The radical of z ** is shown and it is n. It is 2-500 on an average. A number is shown.

z : the number of 1-6 is shown.

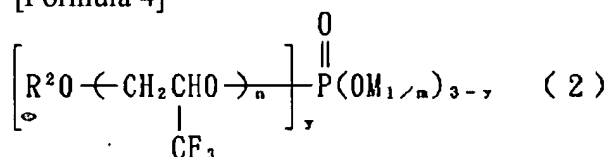
[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

[0007] As an example of phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a general formula (1), the compound expressed with a general formula (2) is illustrated.

[0008]

[Formula 4]



[0009] (As for R2, the carbon number of the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-22 or branched chain or an alkenyl radical, a phenyl group, or an alkyl group shows the alkylation phenyl group of 1-22 among a formula, and y shows the average [It is the number of 1.0-2.5, and M, and m and n show above semantics.])

In a general formula (2), although R2 shows above semantics, it is the phenyl group preferably permuted by the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-18, or branched chain, the oleyl radical, or one alkyl group of carbon numbers 6-18, and is the alkyl group of the straight chain of carbon numbers 1-8, or branched chain especially preferably.

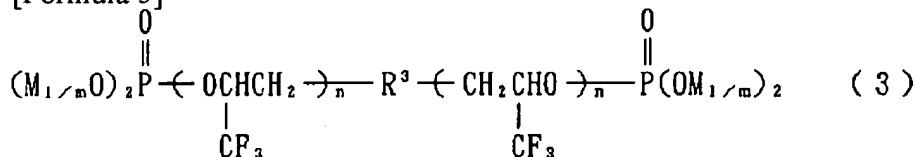
[0010] Moreover, M Although above semantics is shown, it is a hydrogen atom, alkali metal, alkaline earth metal, or the transition metals more than divalent preferably, and they are the transition metals more than divalent [, such as alkaline earth metal, such as alkali metal, such as a hydrogen atom, and Na, K, and calcium Mg, Ba, and aluminum Fe, Co, Mn,] especially preferably.

[0011] y ***** is shown 1.0-2.5 although it is a number -- desirable -- 1.0-2.0 It is a number. n It is 2-500 at *****. Although it is a number, it is 2-300 preferably. It is a number.

[0012] As another example of phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a general formula (1), the compound expressed with a general formula (3) is illustrated.

[0013]

[Formula 5]



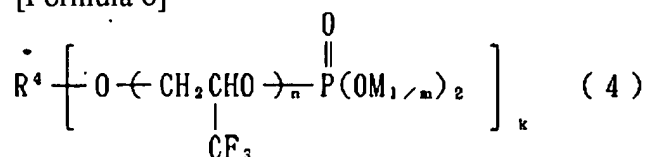
[0014] The inside of [type and R3 are a formula. The radical expressed with -O- or -OR5O- (the carbon number of the alkylene group of carbon numbers 1-22 or an alkenylene group, a phenylene group, or an alkyl group shows the alkylation phenylene group of 1-22, as for R5) is shown, and M, and m and n show above semantics.]

although R3 shows above semantics in a general formula (3) -- desirable -- formula-O- or the radical expressed with -OR5'O- (R5' shows the alkylene group of carbon numbers 1-18) -- it is -- especially -- desirable -O- Or it is -OC2H4O-.

[0015] As another example of phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a general formula (1), the compound expressed with a general formula (4) is illustrated.

[0016]

[Formula 6]



[0017] (R4 shows the aliphatic series saturation or the unsaturated hydrocarbon radical, the aromatic hydrocarbon radical, the monosaccharide, or polysaccharide residue of carbon numbers 1-22 of k **, among a formula, and M, and m and n show above semantics.) k is the number of 3-6. although R4 shows above semantics in a general formula (4) -- desirable -- It is the aliphatic series saturation hydrocarbon group, the monosaccharide, or polysaccharide residue of carbon numbers 1-18 of k **, and is the aliphatic series saturation hydrocarbon group, the monosaccharide, or polysaccharide residue of carbon numbers 1-18 of 3 - 6 ** especially preferably. As an example of the radical shown by R4, the residue excluding the hydroxyl group from the polyhydric alcohol of 3 - 6 **, such as a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, and a glucose, is mentioned.

[0018] The compound expressed with a general formula (1) is a degree type (5), for example, although it can manufacture with a conventional method.

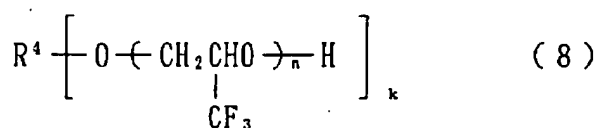
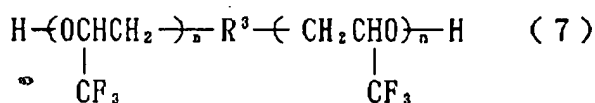
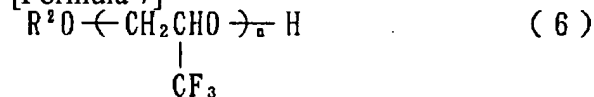
(H)zB (5)

(z-- B and the semantics of z: above are shown among a formula.) -- the corresponding fluorine-containing polyether expressed and oxy-halogenation Lynn can be made to be able to react under existence of triethylamine and the acid acceptor like a pyridine, or can be made to be able to react with a phosphorus pentaoxide, and can be manufactured.

[0019] As fluorine-containing polyether (it is written as fluorine-containing polyether (5) below) expressed with a formula (5), the compound expressed with the following type (6), (7), or (8) is mentioned, for example.

[0020]

[Formula 7]



[0021] (R2, R3, R4, n, and k show above semantics among a formula.)

Although especially the reaction approach of fluorine-containing polyether (5) and oxy-halogenation Lynn is not restricted, what dissolved each in the suitable solvent can be mixed, and the approach of making it react can be applied, for example. A tetrahydrofuran, halogenation methylene, toluene, diethylether, etc. can be mentioned as a solvent used in order to dissolve fluorine-containing polyether (5). Below the amount of 10 times of the amount of solvents used here is desirable to fluorine-

containing polyether (5), and below its amount of 3 times is still more desirable. Moreover, the same thing as the solvent used in order to dissolve the fluorine-containing polyether (5) mentioned above as a solvent used in order to dissolve oxy-halogenation Lynn can be used. Below the amount of 20 times of the amount of solvents used here is desirable to oxy-halogenation Lynn, and below its amount of 10 times is still more desirable.

[0022] 1Eq of hydroxyls which fluorine-containing polyether (5) has although especially the mixing ratio of fluorine-containing polyether (5) and oxy-halogenation Lynn is not limited -- receiving -- oxy-halogenation Lynn 0.5-2Eq -- desirable -- 0.9-1.5 Mixing so that it may become the equivalent is desirable.

[0023] Although especially the mixed approach of fluorine-containing polyether (5) and oxy-halogenation Lynn is not restricted, the approach of trickling the solution of fluorine-containing polyether (5) into an oxy-halogenation Lynn solution is applicable, for example, stirring if needed. Especially this dropping approach cannot be restricted, can bundle up the whole quantity, or can apply the approach which divides suitably and is dropped, or the approach dropped small quantity every. The reaction temperature at the time of dropping has desirable -50-10 degrees C, and its -30-0 degree C is still more desirable. It is desirable after reaction termination to carry out aging actuation in said temperature requirement for 1 to 5 hours if needed. In addition, in order to neutralize the hydrochloric acid which carries out a byproduction, tertiary amine, for example, triethylamine, tributylamine, a pyridine, N-methyl morpholine, etc. can also be made to live together in the system of reaction.

[0024] Next, Lynn of a resultant and the bond part of a halogen which were produced according to the before process are hydrolyzed. In order to hydrolyze, an alkali solution is made to react with the application of the same dropping approach as the above. As an alkali solution used here, water solutions, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, ammonia, alkylamine, and alkanolamine, can be mentioned, and especially a sodium hydroxide and a potassium hydroxide are desirable. Moreover, especially the concentration of an alkali solution is not restricted but can be suitably adjusted in consideration of the concentration of fluorine-containing polyether (5) and oxy-halogenation Lynn. Furthermore, as for the temperature of the system of reaction, it is desirable to the same temperature requirement as the above to carry out setting-out maintenance.

[0025] Thus, after terminating a reaction, the generated phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether is classified from the system of reaction. In addition, purification actuation can also be further added to the obtained phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether if needed. It is not restricted, for example, especially this purification actuation is (1). In reaction mixture, water and a nonaqueous nature solvent, For example, a butanol, toluene, etc. add and stir demulsifiers, such as ethanol and 2-propanol, if needed. Approach; which removes the water layer which puts, is made to carry out a slice and includes excessive phosphate, and inorganic and organic salt which carry out a byproduction (2) A solvent is distilled out of reaction mixture. By removing excessive phosphate etc. or dissolving said residue in solvents, such as ethanol, a butanol, propanol, and toluene, by washing the obtained residue with water Approach; which carries out the excessive phosphate which deposited a ** exception, and removes it (3) In the case of what has generated phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether insoluble to an organic solvent, the approach of adding hydrophilic solvents, such as an acetone and ethanol, to the classified water layer, and settling the specified substance etc. can be mentioned.

[0026]

[Function and Effect(s) of the Invention] The phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with the general formula (1) of this invention The trifluoro propylene oxide polymer frame which was excellent also in compatibility with other ingredients while it had the description of the fluorine represented by the same intramolecular at water repellence, oil repellency, antifouling property, non-adhesiveness, low friction nature, etc., Since it has the phosphoric-acid frame which shows adsorbent [on front faces of fine particles, such as an inorganic substance,], and the emulsification dispersibility in a drainage system, The coat which could consider as various compounds if needed, and was formed of them can show water-repellent high oil repellency, and emulsification distribution can be

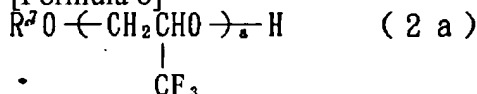
carried out with the water solution containing the water or the surfactant of a large quantity. Therefore, the phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with the general formula (1) of this invention is applicable to very broad fields, such as a cosmetics raw material, a magnetic-recording ingredient, the lubricant for precision instruments, a fiber processing agent, an antistatic agent, the painted surface finishing compound for automobiles, an additive for coatings, an emulsifier, a resin modifier, a lustering agent, and an inorganic substance processing agent.

[0027]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained in more detail, this invention is not limited at all by these. In addition, in the following examples, it fully dried, inert gas, such as desiccation nitrogen or a desiccation argon, permuted the interior, it reacted within the glassware which attached the dropping funnel, the thermometer, and the three-way-type stopper cock, and impregnation of a reagent was performed under the air current of inert gas, such as desiccation nitrogen or a desiccation argon, using the syringe through this three-way-type stopper cock.

[0028] Example 1: (1) Composition of a fluorine-containing macro monomer (2a) [0029]

[Formula 8]

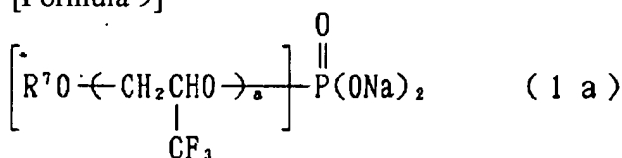


[0030] (R⁷ shows tert-butyl among a formula and a shows 21 by the average.)

It is potassium t-butoxide 5.17g (46.1mmol) to the glassware which fully dried, permuted the interior with the desiccation argon, and attached the dropping funnel, the thermometer, and the three-way-type stopper cock. After teaching, the argon permutation of the inside of a reaction container was carried out again, and BURASUTA performed stoving under the vacuum. Dimethoxyethane 80ml dried by molecular-sieves 4A was taught under the air current of a desiccation argon there using the syringe through the three-way-type stopper cock, and was stirred for 15 minutes to it. Subsequently, trifluoro propylene oxide 103.2g dried by molecular-sieves 4A in this reaction container dipped in the 10-degree C thermostat (921mmol) It was dropped under the air current of a desiccation argon, taking care that the inside of the system of reaction does not exceed 40 degrees C from a dropping funnel. The reaction was stopped by adding until it becomes neutrality under stirring of 1-N hydrochloric acid after stirring for 3 hours. It is the fluorine-containing macro monomer of the shape of a wax of light yellow by the ether's extracting a reactant and carrying out reduced pressure distilling off of washing, desiccation by the salt cake, and the solvent with water. 104.7g (98% of yield) was obtained. It checked that it was the fluorine-containing macro monomer (2a) made into the object from 1 H-NMR and IR analysis. Moreover, peak number average molecular weight in GPC (the TOSOH CORP. make, G4000 HXL+G2000HXL, 50mM CH₃CS OOH/THF) By polystyrene conversion It was 3.4x10³ and Mw/Mn=1.08.

[0031] IR(liquid membrane, cm⁻¹):3500, 2950, 2900, 1460, 1370, 1320, 1270, 1180, 1130, 1050, 860, and 7201 H-NMR (deltappm --) Tetramethylsilane criteria : Oppm:4.4-3.9 And 3.75-3.55 (m, 62H) -CH (CF₃)-CH₂O-5.5 (d, 1H) OH1.2 (s, 9H) -C3 (CH₃) (2) Composition of phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether (1a) [0032]

[Formula 9]



[0033] (R⁷ and a show above semantics among a formula.)

It fully dried and the desiccation argon permuted the interior, and after teaching 0.31g [of phosphorus oxychloride] (2.02mmol), and tetrahydrofuran 15ml to the glassware which attached the dropping funnel, the thermometer, and the three-way-type stopper cock, it cooled at -30 degrees C by the acetone / dry ice bath under the argon ambient atmosphere. The solution which mixed fluorine-containing macro

monomer (2a) 5g (1.92mmol), triethylamine 0.20g (2.02mmol), and tetrahydrofuran 15ml was dropped at this solution over 20 minutes, and it was made to ripe at -25 degrees C after that for 5 hours. Then, it is a sodium hydroxide, keeping temperature at -25 degrees C. 0.4g (10.1mmol), 1.5ml of water The solution was added and it stirred at 0 degree C for 12 hours. The ether extracted the reactant and 4.50g (86% of yield) of phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether of the shape of a wax of opalescence was obtained by carrying out reduced pressure distilling off of washing, desiccation by the salt cake, and the solvent with water.

[0034] Obtained product 19 P-NMR spectrum is shown in drawing 2, and an IR spectrum is shown for ¹H-NMR spectrum in drawing 1 at drawing 3. It checked that it was the specified substance from these spectrum data and an elemental-analysis value. Moreover, peak number average molecular weight in GPC (the TOSOH CORP. make, G4000 HXL+G2000HXL, 50mM CH₃CS OOH/THF) It was 3.6x10³ and Mw/Mn=1.14 in polystyrene conversion.

[0035] ¹H-NMR (deltappm --) tetramethylsilane criteria: -- Oppm:4.4-3.9 and 3.75-3.55 (m, 62H) - OPO₃Na₂IR -CH(CF₃)-CH₂O-1.2 (liquid membrane --) (s, 9H) -C(CH₃) 319 P-NMR(deltappm):9.8 cm-1: 3500, 2950, 2900, 1460, 1370, 1320, 1270, 1180, 1130, 1050, 860, 720 elemental analysis Calculated value : [C (31.5%),] P (1.22%) F (46.9%) Na (1.80%)

Actual measurement: C (31.7%) P (1.16%) F (47.2%) Na (1.71%)

The approach of showing the solubility to the solvent of the obtained phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether and a contact angle below estimated. A result is shown in a table 1.

In addition, visual assessment of the solubility was carried out for <soluble> phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether on the following criteria to the solvent 10% of the weight.

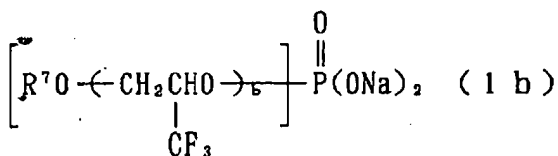
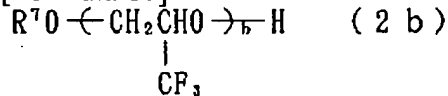
O :transparence dissolution and O-**: -- a part -- the dissolution, **:emulsification, and x: -- insoluble (slice)

The chloroform solution of <contact angle> phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether was applied to the polyethylene terephthalate film front face, what was dried by leaving it more than a day in ordinary pressure within a desiccator was made into the sample, and the contact angle over water and squalene was measured using the CA-D mold contact angle meter made from Consonance Interface Science.

[0036] Except using the compound expressed with a formula (2b) as an example 2 fluorine-containing macro monomer, phosphorylation was performed like the example 1 and the phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a formula (1b) was obtained. Obtained product It checked that it was the specified substance from ¹H-NMR spectrum and ³¹P-NMR spectrum data.

[0037] ¹H-NMR(deltappm, tetramethylsilane criteria: 0 ppm): 4.4-3.9, and 3.75-3.55 (m, 315H) -CH (CF₃)-CH₂O-1.2 (s, 9H) -C(CH₃) 319 P-NMR(deltappm):9.8 -OPO₃Na₂ [0038]

[Formula 10]



[0039] (R⁷ shows above semantics among a formula, and b shows 105 by the average.)

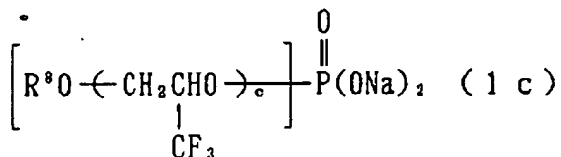
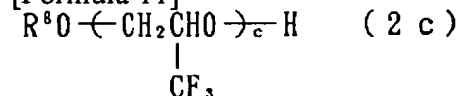
The molecular weight of the obtained phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether, description, solubility, and a contact angle were measured and evaluated like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0040] Except using the compound expressed with a formula (2c) as an example 3 fluorine-containing

macro monomer, phosphorylation was performed like the example 1 and the phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a formula (1c) was obtained. Obtained product It checked that it was the specified substance from 1 H-NMR spectrum and 19 P-NMR spectrum data.

[0041] 1 H-NMR(delta ppm, tetramethylsilane criteria: 0 ppm): 4.4-3.9, and 3.75-3.55 (m, 18H) -CH (CF₃)-CH₂O-3.4 (s, 3H) -CH₃ 19 P-NMR(delta ppm):9.8 -OPO₃Na₂ [0042]

[Formula 11]



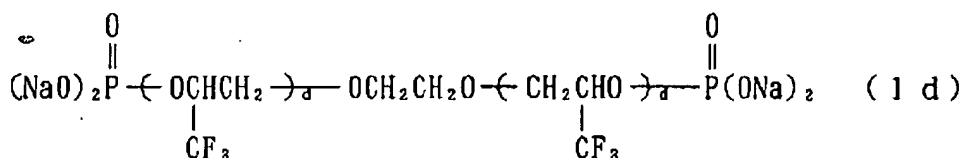
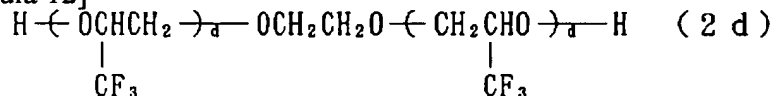
[0043] (R⁸ shows a methyl group among a formula, and c shows 6 by the average.)

The molecular weight of the obtained phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether, description, solubility, and a contact angle were measured and evaluated like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0044] Except using the compound expressed with a formula (2d) as an example 4 fluorine-containing macro monomer, phosphorylation was performed like the example 1 and the phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a formula (1d) was obtained. Obtained product It checked that it was the specified substance from 1 H-NMR spectrum and 19 P-NMR spectrum data.

[0045] 1 H-NMR(delta ppm, tetramethylsilane criteria: 0 ppm): 4.4-3.9, and 3.75-3.55 (m, 69H) -CH (CF₃)-CH₂O-3.6 (t, 4H) -OCH₂CH₂O-19 P-NMR(delta ppm):9.8 -OPO₃Na₂ [0046]

[Formula 12]



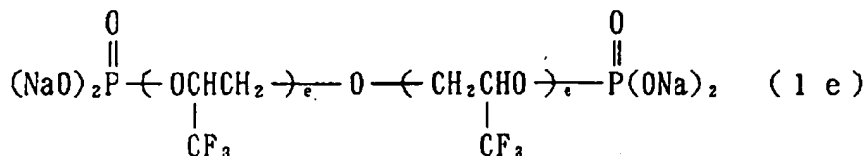
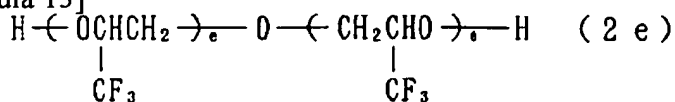
[0047] (d shows 23 by the average among a formula.)

The molecular weight of the obtained phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether, description, solubility, and a contact angle were measured and evaluated like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0048] Except using the compound expressed with a formula (2e) as an example 5 fluorine-containing macro monomer, phosphorylation was performed like the example 1 and the phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a formula (1e) was obtained. Obtained product It checked that it was the specified substance from 1 H-NMR spectrum and 19 P-NMR spectrum data.

[0049] 1 H-NMR(delta ppm, tetramethylsilane criteria: 0 ppm): 4.4-3.9, and 3.75-3.55 (m, 150H) -CH (CF₃)-CH₂O-19 P-NMR(delta ppm):9.8 -OPO₃Na₂ [0050]

[Formula 13]



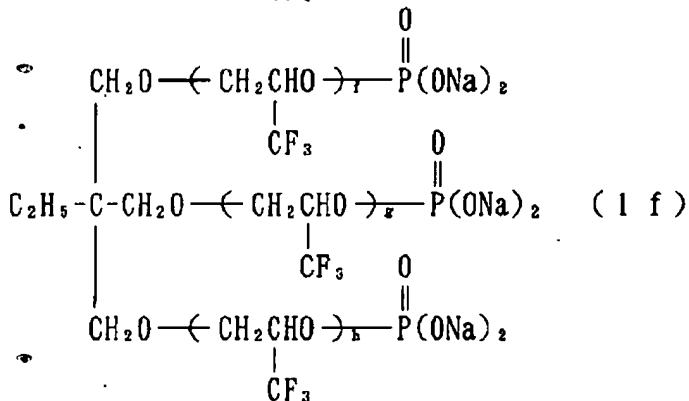
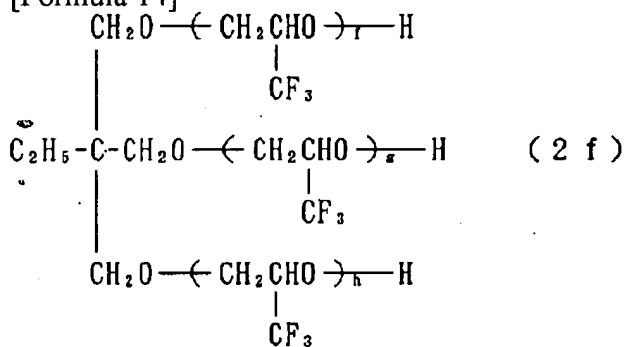
[0051] (e shows 50 by the average among a formula.)

The molecular weight of the obtained phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether, description, solubility, and a contact angle were measured and evaluated like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0052] Except using the compound expressed with a formula (2f) as an example 6 fluorine-containing macro monomer, phosphorylation was performed like the example 1 and the phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether expressed with a formula (1f) was obtained. Obtained product It checked that it was the specified substance from 1 H-NMR spectrum and 19 P-NMR spectrum data.

[0053] 1 H-NMR (deltappm --) Tetramethylsilane criteria: 0ppm:4.4-3.9, and 3.75-3.55 (m, 75H) -CH (CF₃)-CH₂O-3.4-3.6 (m, 6H) -CCH₂O-1.4 (dq, 2H) CH₃CH₂-0.9 (dt, 3H) CH₃CH₂-19 P-NMR (deltappm):9.8 -OPO₃Na₂ [0054]

[Formula 14]



[0055] (The inside of a formula and the f+g+h= average show 25.)

The molecular weight of the obtained phosphoric-acid denaturation fluorine-containing polyether, description, solubility, and a contact angle were measured and evaluated like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0056]

[A table 1]

	生成物の 構造式	収 率 (%)	分子重 GPC	性 状	溶 解 性						接 触 角	
					ヘキサン	トルエン	THF	アセトン	エタノール	水	水	スチレン
実施例 1	1 a	86	3.6×10^3	乳白色ワックス	×	○	○	○	○	△	60	55
実施例 2	1 b	83	1.6×10^4	乳白色固体	×	×	○	○	×	△	103	60
実施例 3	1 c	94	1.1×10^3	薄黄色固体	×	×	○	○	○	△	20	38
実施例 4	1 d	87	3.8×10^3	乳白色固体	×	○	○	○	○	△	45	58
実施例 5	1 e	81	6.8×10^3	乳白色固体	×	○～△	○	○	○～△	△	54	59
実施例 6	1 f	82	4.1×10^3	乳白色固体	×	×	○	○	○～△	△	94	52

[Translation done.]